

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-128971(P2000-128971A)

(43)【公開日】

平成12年5月9日(2000.5.9)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成12年5月9日(2000.5.9)

## Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル樹脂

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/86

63/183

C08J 5/00 CFD

//C08L 67:02

【FI】

C08G 63/86

63/183

C08J 5/00 CFD

【請求項の数】

4

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

【テーマコード(参考)】

4F0714J029

【Fターム(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 128971 (P2000 - 128971A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 May 9 days (2000.5 . 9)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 May 9 days (2000.5 . 9)

(54) [Title of Invention]

POLYESTER RESIN

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/86

63/183

C08J 5/00 CFD

//C08L 67:02

[FI]

C08G 63/86

63/183

C08J 5/00 CFD

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Theme Code (For Reference)]

4 F0714J029

[F Term (For Reference)]

4F071 AA43X AA46 AA76 AA81 AA82 AC07  
AC10 AH05 BA01 BB05 BB07 BC04 4J029  
AA03 AB01 AC01 AC02 AD01 AD10 AE01  
AE03 BA03 BF09 CB06A JA091 JA111 JB171  
JC751 JF041 JF471 KB05 KE05 KE12

4 F071 AA43X AA46 AA76 AA81 AA82 AC07 AC10 AH05  
BA 01 BB05 BB07 BC 04 4J029 A A03 AB01 AC01 AC02  
AD01 AD10 AE01 AE03 BA 03 BF09 CB06A JA091 JA111  
JB171 JC751 JF041 JF471 KB05 KE05 KE12

**Filing****【審査請求】**

未請求

**(21)【出願番号】**

特願平10-308610

**(22)【出願日】**

平成10年10月29日(1998. 10. 29)

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application Hei 10 - 308610

**(22) [Application Date]**

1998 October 29 days (1998.10 . 29)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000003160

**【氏名又は名称】**

東洋紡績株式会社

**【住所又は居所】**

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

**(71) [Applicant]****[Identification Number]**

3,160

**[Name]****TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160 )****[Address]**

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

**Inventors****(72)【発明者】****【氏名】**

二宮 秀俊

**【住所又は居所】**

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

**(72)【発明者】****【氏名】**

橋本 博

**【住所又は居所】**

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

**(72)【発明者】****【氏名】**

菊池 昭次

**(72) [Inventor]****[Name]**

Ninomiya Hidetoshi

**[Address]**Inside of Fukui Prefecture Tsuruga City Toyo-cho 10-24  
Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160 ) Tsuruga Plant**(72) [Inventor]****[Name]**

Hashimoto Hiroshi

**[Address]**Inside of Fukui Prefecture Tsuruga City Toyo-cho 10-24  
Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160 ) Tsuruga Plant**(72) [Inventor]****[Name]**

Kikuchi Akitsugu

## 【住所又は居所】

山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社  
岩国工場内

(72)【発明者】

## 【氏名】

衛藤 嘉孝

## 【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番20号

## Abstract

(57)【要約】

## 【課題】

透明性および耐熱寸法安定性に優れ、食品あるいは飲料用等の容器、包装材料として有利に使用しうるポリエステル樹脂を提供することである。

## 【解決手段】

アンチモン化合物を触媒として製造される主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂であって、(a)この樹脂から成形した非晶成形体を、140 deg Cで60秒間加熱した時の密度が $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以下で、かつ140 deg Cでの密度上昇速度が $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ の範囲にあり、そして(b)前記非晶成形体を180 deg Cで20秒間加熱した時の密度が $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以下で、かつ180 deg Cでの密度上昇速度が $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ の範囲であるポリエステル樹脂。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アンチモン化合物を触媒として製造される主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂において、

(a)この樹脂から成形した非晶成形体を、140 deg Cで60秒間加熱した時の密度が $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以下で、かつ140 deg Cでの密度上昇速度が $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$

(b)前記非晶成形体を180 deg Cで20秒間加熱した時の密度が $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以下で、かつ180 deg Cでの密度上昇速度が $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$

## [Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1  
Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160 ) Iwakuni Works

(72) [Inventor]

## [Name]

Eto Yoshitaka

## [Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 2 No.48 20  
number

(57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

It is to offer polyester resin which is superior in transparency, and dimensional stability on heating it can use profitably as or other container、 packaging material for food or beverage.

## [Means to Solve the Problems]

When antimony compound with polyester resin where main repeat unit which is produced as catalyst is ethylene terephthalate, (a) amorphous molded article which formed from this resin, 60 second heating with 140 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less, at the same time density raising speed with 140 deg C is a range of  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , When and (b) aforementioned amorphous molded article 20 second heating with 180 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less, polyester resin. where at same time density raising speed with 180 deg C is range of  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

antimony compound as catalyst in polyester resin where main repeat unit which is produced is ethylene terephthalate,

When (a) amorphous molded article which formed from this resin, 60 second heating with 140 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less, at same time density raising speed with 140 deg C  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$

When (b) aforementioned amorphous molded article 20 second heating with 180 deg C, the density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less, at same time density raising speed with 180 deg C  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$

の範囲であることを特徴とするポリエステル樹脂。

【請求項 2】

ポリエステル樹脂が中空成形品用であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 3】

極限粘度が 0.70~0.90dl/g、共重合された DEG 量がグリコール成分の 1.5~5.0 モル%および密度が 1.37g/cm<sup>3</sup> 以上である請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 4】

アセトアルデヒド含量が 10ppm 以下、環状 3 量体含量が 0.35 重量%以下である請求項 1~3 に記載のポリエステル樹脂。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボトル、フィルム、シートなどの成形品に用いられるポリエステル樹脂に関する。

詳しくは、透明性および耐熱寸法安定性の優れた成形品、特に中空成形品を与えるポリエステル樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート(以下単に「PET」と略称する)はその優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性等の特性により炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されておりその普及はめざましいものがある。

【0003】

一般にこのような用途に使用される PET は、主としてテレフタル酸、エチレングリコールを原料とし、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物およびこれらの混合物などを用いて製造される。

前記の触媒の中で、アンチモン触媒は価格が低いことから繊維やフィルム用の PET を製造するさいの触媒として使用されている。

It is a range and polyester resin, which is made feature

[Claim 2]

polyester resin is for hollow molded article and polyester resin, which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

intrinsic viscosity 0.70 - 0.90 dl/g、DEG amount which is copolymerized polyester resin, which is stated in Claim 1 or 2 where 1.5 - 5.0 mole % and density of glycol component are 1.37 g/cm<sup>3</sup> or more

[Claim 4]

acetaldehyde content polyester resin, which is stated in Claim 1~3 where 10 ppm or less、cyclic trimer content are 0.35 weight % or less

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention, it regards polyester resin which is used for bottle, film, sheet or other molded article.

Details are something regarding polyester resin which gives molded article, especially hollow molded article where transparency and dimensional stability on heating are superior.

[0002]

[Prior Art]

polyester resin, especially polyethylene terephthalate (Below "PET" with it abbreviates simply.) is adopted as for spread areremarkable ones that with transparency, mechanical strength, heat resistance, gas barrier property or other characteristic which is superior as material of carbonated beverage, juice, mineral water or other container and.

[0003]

PET which is used for this kind of application generally designates terephthalic acid, ethyleneglycol as starting material mainly, is produced making use of germanium compound, antimony compound, titanium compound and these blend etc as condensation catalyst.

In aforementioned catalyst, antimony catalyst case where PET for fiber and film is produced from fact that cost is low is used as catalyst.

しかし、ゲルマニウム化合物やチタン化合物を触媒として用いた場合に比べて、得られた PET の結晶化速度が速く、透明性の優れた中空成形品を得ることが非常に困難である。

【0004】

これらの問題点を解決するため、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物やこれとチタン化合物の混合物が使用されているが、高価なゲルマニウム化合物を使用すると PET のコストが高くなるという欠点がある。

このような問題点を解決する方法として、例えば特開平 6-279579 号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。

しかしながら、この方法で得られた PET からの中空成形品の透明性は、十分なものではない。

また、特開平 10-36495 号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用して透明性に優れたポリエステル連続製造法が開示されている。

しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなり問題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題を解決し、透明性が優れた成形品が得られ、且つ、安価なポリエステル樹脂を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明のポリエステル樹脂は、アンチモン化合物を触媒として製造される主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂において、

(a) この樹脂から成形した非晶成形体を、140 deg C で 60 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下で、かつ 140 deg C での密度上昇速度が  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$

(b) 前記非晶成形体を 180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下で、かつ 180

But, when germanium compound and titanium compound it uses as catalyst, comparing, the crystallization rate of PET which it acquires is quick, hollow molded article where the transparency is superior is obtained, it is very difficult .

[0004]

In order to solve these problem, germanium compound and this and blend of the titanium compound is used as condensation catalyst, but when expensive germanium compound is used, there is a deficiency that cost of PET becomes high.

As method which solves this kind of problem, with for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-279579 disclosure, is improved method which has been disclosed transparency by stipulating used proportion of antimony compound and phosphorus compound.

But, transparency of hollow molded article from PET which is acquired with this method is not sufficient ones.

In addition, using antimony trioxide, phosphoric acid and sulfonic acid chemical compound, the continuous manufacturing method of polyester which is superior in transparency is disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36495 disclosure .

But, polyester which is acquired with this kind of method thermal stability becomes bad, acetaldehyde content of hollow molded article which is acquired high and it is a problem.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

this invention solves this kind of problem, molded article where transparency is superior is acquired, at same time, inexpensive polyester resin is offered makes objective.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

these inventors, in order that above-mentioned problem is solved, result of diligent investigation, arrived in this invention.

Namely, as for polyester resin of this invention, antimony compound as catalyst in the polyester resin where main repeat unit which is produced is ethylene terephthalate,

When (a) amorphous molded article which formed from this resin, 60 second heating with 140 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less, at same time density raising speed with 140 deg C  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$

When (b) aforementioned amorphous molded article 20 second heating with 180 deg C, the density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or

deg C での密度上昇速度が  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$

の範囲であることを特徴とするポリエステル樹脂である。

【0007】

上記の特性を持つポリエステル樹脂は、透明性、および、耐熱寸法安定性の優れた成形品、特に中空成形品を与える。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステル樹脂とは、エチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステル樹脂であり、好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 95 モル%以上含む線状ポリエステル樹脂である。

【0009】

前記ポリエステル樹脂の共重合に使用されるジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0010】

前記ポリエステル樹脂の共重合に使用されるグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0011】

さらに、前記ポリエステル樹脂中の多官能化合物からなるその他の共重成分としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、またグリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

less, at same time density raising speed with. 180 deg C  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$

It is a range and it is a polyester resin which is made feature.

【0007】

polyester resin which has above-mentioned characteristic gives molded article、especially hollow molded article where transparency、and dimensional stability on heating are superior.

【0008】

【Embodiment of the Invention】

You explain in detail below, concerning this invention.

polyester resin where main repeat unit of this invention consists of ethylene terephthalate, with linear polyester resin which ethylene terephthalate unit 85 mole % or more is included, preferably 90 mole % or less、furthermore preferably 95 mole % or more is linear polyester resin which is included.

【0009】

You can list isophthalic acid、2,6-naphthalenedicarboxylic acid、diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid、diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative、p- hydroxybenzoic acid、hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative、adipic acid、sebacic acid、succinic acid、glutaric acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative、cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as dicarboxylic acid which is used for the copolymerization of aforementioned polyester resin.

【0010】

You can list diethylene glycol and alkylene oxide adduct or other aromatic glycol etc of trimethylene glycol、tetramethylene glycol、neopentyl glycol or other aliphatic glycol、cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol、bisphenol A、bisphenol A as the glycol which is used for copolymerization of aforementioned polyester resin.

【0011】

Furthermore, trimellitic acid、pyromellitic acid etc is listed as other copolymer component which consist of polyfunctional compound in aforementioned polyester resin, as acid component, it is possible, it can list glycerine、pentaerythritol etc in addition as glycol component.

これらの多官能化合物からなる共重合成分の使用量は、ポリエステル樹脂が実質的に線状を維持する程度でなければならない。

【0012】

本発明のポリエステル樹脂は、アンチモン化合物を触媒として製造される主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル樹脂であって、この樹脂から成形した非晶成形体を、(a) 140 deg C で 60 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下、好ましくは  $1.337(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下、更に好ましくは  $1.336(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下で、かつ 140 deg C での密度上昇速度が  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ 、好ましくは  $0.45 \times 10^{-3} \sim 0.75 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ 、更に好ましくは  $0.50 \times 10^{-3} \sim 0.70 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  の範囲にあり、(b) 180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下、好ましくは  $1.337(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下、更に好ましくは  $1.336(\text{g}/\text{cm}^3)$  以下で、かつ 180 deg C での密度上昇速度が  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ 、好ましくは  $1.1 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ 、更に好ましくは  $1.2 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  の範囲であることを特徴とするポリエステル樹脂である。

【0013】

140 deg C で 60 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以上で、かつ 140 deg C での密度上昇速度が  $0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  以上、そして 180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  以上で、かつ 180 deg C での密度上昇速度が  $3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  以上の場合、得られた成形品の透明性は非常に悪くなる。

140 deg C での密度上昇速度が  $0.4 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  以下で、かつ 180 deg C での密度上昇速度が  $1.0 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  以下の場合、得られた成形品の耐熱性が悪くなる。

【0014】

本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸とエチレングリコール及び/又は第三成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び/又は第三成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造されるが、この製造過程で Mg 化合物、Ca 化合物、Co 化合物、Mn 化合物及び Zn 化合物より選ばれた少なくとも 1 種の金属化合物および P 化合物を 2 回

amount used of copolymer component which consists of these polyfunctional compound must be extent where polyester resin substantially maintains linear state.

【0012】

As for polyester resin of this invention, when antimony compound with polyester resin where themain repeat unit which is produced as catalyst is ethylene terephthalate, amorphous molded article which formed from this resin, (a ) 60 second heating with 140 deg C, the density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less and below preferably  $1.337(\text{g}/\text{cm}^3)$ , furthermore below the preferably  $1.336(\text{g}/\text{cm}^3)$ , at same time density raising speed with 140 deg C  $0.4 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , the preferably  $0.45 \times 10^{-3} \sim 0.75 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , Furthermore there is a range of preferably  $0.50 \times 10^{-3} \sim 0.70 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , when (b ) 20 second heating with 180 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or less and below preferably  $1.337(\text{g}/\text{cm}^3)$ , furthermore below preferably  $1.336(\text{g}/\text{cm}^3)$ , at same time density raising speed with 180 deg C  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , preferably  $1.1 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , furthermore is range of preferably  $1.2 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$  and it is a polyester resin which is made feature.

【0013】

When 60 second heating with 140 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or more, at same time when density raising speed with 140 deg C  $0.8 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$  or more, and 20 second heating with 180 deg C, density  $1.338(\text{g}/\text{cm}^3)$  or more, at the same time when density raising speed with 180 deg C is  $3.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$  or more, the transparency of molded article which is acquired becomes very bad.

density raising speed with 140 deg C  $0.4 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$  or less, at same time when density raising speed with 180 deg C is  $1.0 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$  or less, heat resistance of the molded article which is acquired becomes bad.

【0014】

polyester resin of this invention, terephthalic acid and ethyleneglycol and/or third component reacting directly, removes water and esterification after doing, reacting, is produced the direct esterification, or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and/or third component which do condensation polymerization under vacuum by transesterification method which removes methyl alcohol and does condensation polymerization after ester exchange and under vacuum, but With this production process from Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound and Zn compound dividing metal compound and P compound

以上に分割して添加し、またエステル化反応またはエステル交換反応が実質的に終了後から重縮合反応前までに Sb 化合物を添加して重縮合を行うことにより得ることが出来る。

## 【0015】

さらにポリエステル樹脂の分子量を増大させ、アセトアルデヒド含量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

前記のエステル化反応、エステル交換反応、溶融重縮合反応および固相重合反応は、回分式反応装置でおこなっても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

## 【0016】

本発明で用いられる Mg 化合物、Ca 化合物、Co 化合物、Mn 化合物および Zn 化合物は反応系に可溶な化合物であれば全て使用できる。

## 【0017】

Mg 化合物としては、水素化マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムのような低級脂肪酸塩、マグネシウムメトキシドのようなアルコキシド等が挙げられる。

Ca 化合物としては、水素化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウムのような低級脂肪酸塩、カルシウムメトキシドのようなアルコキシド等が挙げられる。

Co 化合物としては、酢酸コバルトのような低級脂肪酸塩、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルト等の有機酸塩、塩化コバルト等の塩化物、コバルトアセチルアセトネート等が挙げられる。

## 【0018】

Mn 化合物としては、酢酸マンガン、安息香酸マンガン等の有機酸塩、塩化マンガン等の塩化物、マンガンメトキシド等のアルコキシド、マンガニアセチルアセトネート等が挙げられる。

Zn 化合物としては、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛等の有機酸塩、塩化亜鉛等の塩化物、亜鉛メトキシド等のアルコキシド、亜鉛アセチルアセトネート等が挙げられる。

## 【0019】

本発明で使用される P 化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。

of at least 1-kind which is chosen above twice, it adds, in addition esterification or transesterification substantially from after ending adds Sb compound to before condensation polymerization and it can acquire by doing condensation polymerization.

## [0015]

Furthermore increasing molecular weight of polyester resin, acetaldehyde content it is possible to do solid phase polymerization in order to decrease.

Stripe which it is good doing with batch equipment it is with continuous reaction device it is good doing aforementioned esterification reaction, transesterification, melt condensation polymerization reaction and solid phase polymerization reaction.

## [0016]

If Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound and Zn compound which are used with this invention are soluble compound in reaction system, all you can use.

## [0017]

As Mg compound, you can list alkoxide etc like lower aliphatic acid salt, magnesium methoxide like the magnesium hydride, magnesium oxide, magnesium acetate.

As Ca compound, you can list alkoxide etc like lower aliphatic acid salt, calcium methoxide like the calcium hydride, calcium hydroxide, calcium acetate.

As Co compound, you can list lower aliphatic acid salt, cobalt naphthenate, cobalt benzoate or other organic acid salt, cobalt chloride or other chloride, cobalt acetylacetonate etc like cobalt acetate.

## [0018]

As Mn compound, you can list manganese acetate, manganese benzoate or other organic acid salt, manganese chloride or other chloride, manganese methoxide or other alkoxide, manganese acetoacetonate etc.

As Zn compound, you can list zinc acetate, zinc benzoate or other organic acid salt, zinc chloride or other chloride, zinc methoxide or other alkoxide, zinc acetoacetonate etc.

## [0019]

You can list phosphoric acid, phosphorous acid, phosphonic acid and those derivative etc as P compound which is used with this invention.



具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニールエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

## 【0020】

本発明で使用されるSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

本発明で用いられるMg化合物、Ca化合物、Co化合物、Mn化合物およびZn化合物は、ポリエステル樹脂の製造過程で少なくとも2回以上に分割して添加するのが好ましく、また生成ポリマー中の含有量が金属原子としてポリマー1トン中0.03~5.0モルの範囲になるように添加する。

## 【0021】

本発明で用いられるP化合物は、ポリエステル樹脂の製造過程で少なくとも2回以上に分割して添加するのが好ましく、また生成ポリマー中のP原子に対するポリマー中のMg化合物、Ca化合物、Co化合物、Mn化合物およびZn化合物の合計金属原子比として0.1~3.0の範囲になるように添加する。

## 【0022】

Mg化合物、Ca化合物、Co化合物、Mn化合物、Zn化合物およびP化合物を分割して添加する方法は、ポリエステル樹脂の製造を回分式で実施する場合は添加時期をずらすことにより、また連続式で実施する場合は添加場所を変更することにより行うことができる。

ポリエステル樹脂の製造を連続式で実施する場合は、反応缶の個数を増加して少なくとも2つの反応缶に別々に添加する方法、同じ反応缶で反応の進行順に少なくとも2カ所以上の添加位置を別々に設けて添加する方法、また反応缶と反応缶の連続部にラインミキシングする方法等種々の方法が採用される。

It is possible to use, these with such as phosphoric acid, trimethyl phosphate ester, triethylphosphate ester, tributyl phosphate ester, phosphoric acid tri phenyl ester, monomethyl phosphate ester, dimethylphosphate ester, monobutyl phosphate ester, dibutyl phosphate ester, phosphorous acid, trimethyl phosphite ester, triethyl phosphite ester, tributyl phosphite ester, methylphosphonic acid, dimethyl methylphosphonate ester, ethyl phosphonic acid dimethyl ester, phenyl phosphonic acid dimethyl ester and phenyl phosphonic acid diethyl ester, phenyl phosphonic acid diphenyl ester with alone as embodiment, in addition to jointly use 2 kinds or more is possible.

## 【0020】

You can list antimony trioxide, antimony acetate, antimony tartrate, potassium antimony tartrate, antimony oxychloride, antimony glycolate, antimony pentoxide, triphenyl antimony etc as Sb compound which is used with this invention.

In order Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound and Zn compound which are used with this invention, with production process of polyester resin dividing at least above twice, to be desirable, in addition content in produced polymer to add, to become range of 0.03 - 5.0 mole in polymer 1 ton as metal atom it adds.

## 【0021】

In order as for P compound which is used with this invention, with production process of polyester resin dividing at least above twice, to be desirable, to add, 0.1 - 3.0 ranges ago as Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound in polymer in addition for P atom in produced polymer and total metal atomic ratio of Zn compound it adds.

## 【0022】

Dividing Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound, Zn compound and P compound, when it executes production of polyester resin with batch system, in addition when it executes with continuous system by shifting addition time, it does method which it adds, by modifying addition site it is possible.

When production of polyester resin is executed with continuous system, method increasing, at least of adding number of reaction kettle to 2 reaction kettle separately. With same reaction kettle providing addition position of 2 place or more at least separately in advance order of reaction, method of adding. In addition various methods such as reaction kettle and method which line mixing is done is adopted for connecting part of reaction kettle.

## 【0023】

Mg 化合物、Ca 化合物、Co 化合物、Mn 化合物および Zn 化合物の添加量の分割割合は、初回の添加量を全添加量の約 50%以下にするのが好ましく、30%以下にするのが特に好ましい。

## 【0024】

P 化合物の添加量の分割割合は、初回の添加量を全添加量の約 50%以下にするのが好ましく、30%以下にするのが特に好ましい。

またそれぞれ Mg 化合物、Ca 化合物、Co 化合物、Mn 化合物および Zn 化合物の添加後に添加するのが好ましい。

## 【0025】

第 1 回目の Mg 化合物、Ca 化合物、Co 化合物、Mn 化合物、Zn 化合物および P 化合物の添加時期は、エステル化およびエステル交換反応前または反応途中でもよいし、終了後でもよいが、第 2 回目以降の添加時期はエステル化またはエステル交換反応途中又は終了後が好ましい。

## 【0026】

本発明で使用する Sb 化合物は、生成ポリマー中の含有量が金属原子としてポリマー 1 トン中 0.1~2.5 モルの範囲になるように添加する。

## 【0027】

本発明のポリエステル樹脂の極限粘度は、0.57~0.90dl/g、好ましくは 0.58~0.88dl/g、さらに好ましくは 0.60~0.85dl/g の範囲である。

0.57dl/g 以下では、得られた成形品等の機械的特性が悪い。

また、0.90dl/g を越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形品が黄色に着色する等の問題が起こる。

## 【0028】

また、本発明のポリエステル樹脂を構成するジエチレングリコール量はグリコール成分の 1.5~5.0 モル%、好ましくは 1.6~4.5 モル%、更に好ましくは 1.7~4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 1.5 モル%以下の場合、結晶化速度が早いので本発明で規定し

connecting part of reaction kettle.

## 【0023】

As for division ratio of addition quantity of Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound and Zn compound, it is desirable to designate addition quantity of first time as approximately 50% or less of total added amount, especially it is desirable to make 30% or less.

## 【0024】

As for division ratio of addition quantity of P compound, it is desirable to designate addition quantity of first time as approximately 50% or less of the total added amount, especially it is desirable to make 30% or less.

In addition respective Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound and adding after adding Zn compound are desirable.

## 【0025】

Mg compound, Ca compound, Co compound, Mn compound, Zn compound of first time and addition time of P compound are good even before or reaction midway esterification and transesterification and, it is good even after ending, but addition time after second esterification or transesterification middle or after ending is desirable.

## 【0026】

In order content in produced polymer to become range of 0.1 - 2.5 mole in polymer 1 ton as metal atom, it adds Sb compound which is used with the this invention.

## 【0027】

intrinsic viscosity of polyester resin of this invention 0.57 - 0.90 dl/g, preferably 0.58~0.88 dl/g, furthermore is range of preferably 0.60~0.85 dl/g.

0.57 With dl/g or less, molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 0.90 dl/g, resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

## 【0028】

In addition, diethylene glycol quantity which forms polyester resin of the this invention 1.5 - 5.0 mole %, preferably 1.6~4.5 mole %, of glycol component furthermore is preferably 1.7~4.0 mole %.

When diethylene glycol quantity is 1.5 mole % or less, because crystallization rate is quick, density of molded article

た成形体の密度が本発明で規定する範囲に入らず、得られた成形品の透明性が悪くなる。

またジエチレングリコール量が5.0モル%以上の場合は、ポリエステル樹脂のガラス転移点が低下し、得られた成形品の耐熱性が低下し、また熱安定性が悪いため成形時にアセトアルデヒド含量の増加量が大きくなり、保香性に悪影響を与える。

【0029】

また、本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含量は10ppm以下、好ましくは8ppm以下、更に好ましくは5ppm以下である。

アセトアルデヒド含量が10ppm以上の場合は、このポリエステル樹脂から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0030】

また、本発明のポリエステル樹脂の環状3量体の含有量は0.35重量%以下、好ましくは0.33重量%以下、さらに好ましくは0.32重量%以下である。

本発明のポリエステル樹脂から耐熱性の中空成形品等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.35重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形品等の透明性が非常に悪化する。

【0031】

本発明のポリエステル樹脂は、一般に用いられる熔融成形法により、中空成形品、フィルム、シート等に成形することが出来る。

中空成形品を製造する場合は、公知のホットパリソン法またはコールドパリソン法等の方法を用いて本発明のポリエステル樹脂から、透明な、耐熱性に優れた中空成形品を作ることが出来る。

【0032】

本発明のポリエステル樹脂を用いて中空成形品を製造する場合は、先ず射出成形により予備成形体を成形し、次いでこれを延伸ブロー成形してボトルに成形する。

射出成形は、一般に約265~約300 deg Cの射出温度、約30~約70kg/cm<sup>2</sup>の射出圧力で実施し、予備成形体を成形する。

which is stipulated with this invention being this invention, transparency of molded article which is acquired entering rangewhich is stipulated, becomes bad.

In addition when diethylene glycol quantity is 5.0 mole % or more, glass transition temperature of polyester resin decreases, heat resistance of molded article which is acquireddecreases, in addition because thermal stability is bad, when forming the increased weight of acetaldehyde content becomes with large, gives adverse effect to fragrance retention.

[0029]

In addition, acetaldehyde content of polyester resin of this invention 10 ppm or less、preferably 8 ppm or less、furthermoreis preferably 5 ppm or less.

When acetaldehyde content is 10 ppm or more, flavor of container or other contents which formed fromthis polyester resin and such as is ill-smelling becomes bad.

[0030]

In addition, content of cyclic trimer of polyester resin of this invention 0.35 weight % or less、preferably 0.3 3 wt% or less, furthermore is below preferably 0.3 2 wt%.

When hollow molded article etc of heat resistance it forms from polyester resin of this invention,thermal processing is done inside heating mold, but when content of cyclic trimer 0.35 weight % or more it contains, oligomer deposit to heating mold surface increasessuddenly, hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

[0031]

As for polyester resin of this invention, forms is possible to hollow molded article、film、sheet etc with melt molding method which is used generally.

When hollow molded article is produced, from polyester resin of this invention, hollow molded article which is superior in transparent、heat resistance is made making use of hot parison method or the cold parison method or other method of public knowledge it is possible .

[0032]

When hollow molded article is produced making use of polyester resin of this invention, the premolded article it forms with injection molding first, drawing blow molding does this next andforms in bottle.

Approximately injection temperature、of 265 - approximately 300 deg C approximatelyit executes injection molding, generally with injection pressure of 30 - approximately 70 kg/cm<sup>2</sup> premolded article forms

この予備成形体の口栓部を熱処理して結晶化させる。

このようにして得られた予備成形体を、コールドパリソン法の場合は約 80~約 120 deg C に予熱し、またホットパリソン法の場合は約 80~約 120 deg C になるように冷却する。

この予備成形体をブロー金型中で約 120~約 210 deg C にて延伸ブロー成形し、次いで約 0.5~約 30 秒間熱処理する。

延伸倍率は、通常、縦方向に 1.3~3.5 倍、周方向に 2~6 倍とするのがよい。

【0033】

また、本発明のポリエステル樹脂は、異種のフィルムとの積層フィルムや積層シート、金属板との積層体、多層中空成形品用にも使用することが出来る。

本発明のポリエステル樹脂には、必要に応じて公知の核剤、安定剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、滑剤、離型剤などの各種の添加剤を配合してもよい。

【0034】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0035】

なお、主な特性値の測定法を以下に説明する。

1) 極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

【0036】

2) ジエチレングリコール含量(以下[DEG 含量]という)メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーにより DEG 量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。])

【0037】

3) アセトアルデヒド含量(以下「AA 含量」という)

approximately 70 kg/cm<sup>2</sup>, premolded article forms.

thermal processing doing mouth part of this premolded article, crystallization it does.

premolded article which it acquires in this way is cooled, in case of the cold parison method in order approximately preheating to do in 80, - approximately 120 deg C in addition in case of hot parison method approximately to become 80-approximately 120 deg C.

In blowing mold approximately drawing blow molding it does this premolded article with 120, -approximately 210 deg C approximately 0.5 - approximately 30 second thermal processing does next.

As for draw ratio, it is good usually, in machine direction 2 - 6 -fold to make 1.3 - 3.5 times, circumferential direction.

【0033】

In addition, uses polyester resin of this invention, one for laminate, multilayer hollow molded article of the film of different kind for also laminated film and laminated sheet, metal sheet is possible.

It is possible to combine nucleating agent, stabilizer, antistatic agent, colorant, ultraviolet light blocking agent, antioxidant, lubricant, mold release or other various additive of according to need public knowledge to the polyester resin of this invention.

【0034】

[Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in this Working Example.

【0035】

Furthermore, measurement method of main property value is explained below.

1) intrinsic viscosity (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane/phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio) mixed solvent.

【0036】

2) diethylene glycol content (Below [It disassembled you call DEG content]) with methanol quantification it did DEG amount with gas chromatography, it displayed with relative (mole %) for the total glycol component. ])

【0037】

3) acetaldehyde content (Below "AA content" with you say)

樹脂ペレット試料/蒸留水=1g/2ml を窒素置換したガラスアンブルに入れて上部を溶封し、160 deg C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度を ppm で表示した。

## 【0038】

## 4) ポリエステル樹脂の環状 3 量体含量

樹脂ペレット試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加え希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法により定量した。

## 【0039】

## 5) ヘーズ(霞度%)

下記の段付成形体からの 5mm 厚みの成形板を使用し、日本電色製ヘーズメータを用いて測定する。

## 【0040】

## 6) 成形体の成形

乾燥したポリエステル樹脂を名機製作所製 M-100 射出成形機により、シリンダー温度 290 deg C (ホッパー下は 250 deg C) に於いて、10 deg C に冷却した段付平板金型で成形し、段付成形体を得る(サイクルタイム 70 秒)。

この段付成形体は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mm の厚みの約 3cm × 約 5cm 角の成形板を階段状に備えたもので、1 個の重量は約 146g である。

2mm 厚みの成形板は密度上昇速度の測定に、また 5mm 厚みの成形板はヘーズ(霞度%)測定にそれぞれ切り出して使用する。

## 【0041】

## 7) 成形板の加熱処理および密度上昇速度の算出

前記の 2mm 厚みの成形板を段付成形体より切り出し、所定の温度にコントロールしたシリコン油浴(攪拌器付き)に所定時間浸漬後す早く取り

Inserting resin pellet sample/distilled water=1g/2 ml in glass ampoule which nitrogen substitution is done, melt sealing it did upper part, did 2 hours extraction with 160 deg C, after cooling measured the acetaldehyde in extracted liquid with high sensitivity gas chromatography and indicated concentration with the ppm.

## 【0038】

## 4) cyclic trimer content of polyester resin

It melts resin pellet sample in hexafluoroisopropanol/chloroform mixed solution, it dilutes furthermore including the chloroform.

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol.

evaporating and drying to solid it did filtrate, made constant volume with dimethyl formamide, quantification it did with liquid chromatography method.

## 【0039】

## 5) haze (haze%)

You use molded sheet of 5 mm thickness from below-mentioned step attaching molded article, you measure to making use of 一ズ meter Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make.

## 【0040】

## 6) Formation of molded article

Regarding to cylinder temperature 290 deg C (Under hopper 250 deg C) polyester resin which it dries Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) makewith M-100 injection molding machine, it forms with step attaching platelet mold which it cooled in 10 deg C, obtains step attaching molded article (cycle thyme 70 second).

As for this step attaching molded article, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, being something which provides molded sheet of approximately 3 cm X approximately 5 cm square of thickness of 11 mm for stepped state, as for weight of 1 they are approximately 146 g.

As for molded sheet of 2 mm thickness in addition as for molded sheet of 5 mm thickness cutting respectively in haze (haze%) measurement, you use for the measurement of density raising speed.

## 【0041】

## 7) heat treatment of molded sheet and calculation of density raising speed

It cuts molded sheet of aforementioned 2 mm thickness from step attaching molded article, after specified time soaking it removes quickly to silicon oil bath (stirrer attachment) which

出し、n-ヘキサン中に投入して急冷する。

急冷後表面に付着したシリコン油を n-ヘキサンで洗浄し、密度を測定する。

試料の加熱は、140 deg C 及び 180 deg C に於いて 10 秒間隔で実施する。

加熱処理は、一条件につき 5 試料について繰り返し実施し、各条件での試料の密度の平均値を求める。

各温度における加熱処理時間と成形板の密度の値をプロットし、密度上昇曲線を得る。

この密度上昇曲線より次のようにして各温度での密度上昇速度を求める。

即ち、140 deg C での密度上昇曲線は、密度  $1.340(\text{g}/\text{cm}^3)$  に対応する加熱時間( $t_1$  秒)および密度  $1.360(\text{g}/\text{cm}^3)$  に対応する加熱時間( $t_2$  秒)を求め、次式より算出する。

密度上昇速度( $\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{sec})$ )= $0.02/(t_2-t_1)$

また、180 deg C での密度上昇曲線は、密度  $1.345(\text{g}/\text{cm}^3)$  に対応する加熱時間( $t_1$  秒)および密度  $1.365(\text{g}/\text{cm}^3)$  に対応する加熱時間( $t_2$  秒)を求め、前記の式より算出する。

【0042】

8) ポリエステル樹脂ペレットおよび加熱処理成形板の密度

四塩化炭素/n-ヘプタン混合溶媒の密度勾配管で 25 deg C で測定する。

【0043】

(実施例 1)

エステル化装置としては、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第 1 エステル化反応装置、反応缶内を 2 つの槽に分割し各反応槽に攪拌装置を付し、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第 2 エステル化反応装置よりなる 3 段の完全混合槽型の連続エステル化反応装置を用いた。

その第 1 エステル化反応装置内の反応生成物が存在する系へ、TPA に対する EG のモル比 1.7 に調整した TPA の EG スラリーを連続的に供給した。

同時に TPA の EG スラリー供給口とは別の供給口より酢酸マグネシウム 4 水和物の EG 溶液を生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Mg 原子とし

is controlled in predetermined temperature, throws in n-hexane and quench does.

silicon oil which deposits in surface after quench is washed with n-hexane, density is measured.

Regarding to 140 deg C and 180 deg C, it executes heating sample, with 10 -sec interval.

Repeatedly it executes heat treatment, concerning 5 sample concerning one strip case, seeks mean of density of sample with each condition.

It is worthy of density of heat treatment time and molded sheet in each temperature, plot obtains density rising curve.

density raising speed with each temperature is sought more following way than this density rising curve.

Namely, density rising curve with 140 deg C, heating time which corresponds to the density  $1.340(\text{g}/\text{cm}^3)$  ( $t_1$  second) and it seeks heating time ( $t_2$  second) which corresponds to density  $1.360(\text{g}/\text{cm}^3)$ , calculates from next formula.

density raising speed ( $\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ) =  $0.02 / (t_2 - t_1)$

In addition, density rising curve with 180 deg C, heating time which corresponds to density  $1.345(\text{g}/\text{cm}^3)$  ( $t_1$  second) and it seeks heating time ( $t_2$  second) which corresponds to the density  $1.365(\text{g}/\text{cm}^3)$ , calculates from aforementioned system.

【0042】

8) density of polyester resin pellet and heat treatment molded sheet

With density gradient tube of carbon tetrachloride/n-heptane mixed solvent it measures with 25 deg C.

【0043】

(Working Example 1)

As esterification equipment, first esterification reaction device which provides stirrer, separator, raw material inlet and product removal port, it divided inside reaction kettle into 2 tanks and stirrer attached on each reactor, 3-stage where it consists of second esterification reaction device which provides separator, raw material inlet and product removal port it used continual esterification reaction device of fully stirred tank type.

To system where reaction product inside that first esterification reaction device exists, the EG slurry of TPA which was adjusted mole ratio 1.7 of EG for the TPA was supplied to continuous.

In order 0.33 mole (Vis-a-vis produced polyester resin approximately 8 ppm) with to become simultaneous with EG solution of magnesium acetate tetrahydrate as produced

て 0.33 モル(生成ポリエステル樹脂に対して約 8ppm)となるように連続的に供給し、常圧にて平均滞留時間 4 時間、温度 255 deg C で反応させた。

## 【0044】

この反応生成物を連続的に系外に取り出して第 2 エステル化反応装置の第 1 槽目に供給し、第 2 槽目より連続的に取り出した。

第 1 槽目から第 2 槽目への移送はオーバーフロー方式を採用した。

第 1 槽目の入口側の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり P 原子として 0.33 モル(約 10ppm)となるような量のリン酸の EG 溶液、第 2 槽目の入口側の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Mg 原子として 0.91 モル(約 22ppm)となるような量の酢酸マグネシウム 4 水和物の EG 溶液および第 2 槽目の中間位置の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり P 原子として 0.61 モル(約 19ppm)となるような量のリン酸の EG 溶液を連続的に添加し、常圧にて各槽の平均滞留時間 2.5 時間、温度 260 deg C で反応させた。

## 【0045】

次いで、第 2 エステル化反応装置からエステル化反応生成物を連続的に取り出し、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた 2 段の連続重縮合反応装置に連続的に供給した。

エステル化反応物の輸送配管に接続された重縮合触媒供給配管より、生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Sb 原子として 1.6 モル(約 195ppm)となるような量の三酸化アンチモンの EG 溶液をエステル化反応生成物に供給し、前記の連続重縮合反応装置で約 270 deg C、減圧下に重縮合を行った。

得られた PET 樹脂の IV は 0.53 であった。

この樹脂をひきつづき連続固相重合装置に送り、窒素雰囲気下で約 205 deg C で固相重合した。

得られた PET 樹脂の IV は 0.74、DEG 含量は 2.5 モル%、AA 含量は 3.3ppm、環状 3 量体含量は 0.32 重量%、密度は 1.401g/cm<sup>3</sup> であった。

polyester resin per ton Mg atom from another supply port from EG slurry feed opening of TPA, it supplied to continuous, with ambient pressure reacted with average residence time 4 hours、temperature 255 deg C.

## 【0044】

To continuous removing this reaction product to outside the system, it supplied to the first tank eye of second esterification reaction device, removed from second tank eye to the continuous.

Transport to second tank eye adopted overflow system from first tank eye.

As produced polyester resin per ton Patom from supply port of inlet side of first tank eye 0.91 mole (Approximately 22 ppm) with, as produced polyester resin per ton Patom from EG solution of the magnesium acetate tetrahydrate of kind of quantity which becomes and supply port of intermediate position of second tank eye 0.33 mole (Approximately 10 ppm) with, as produced polyester resin per ton Mg atom from the supply port of inlet side of EG solution、second tank eye of phosphoric acid of kind of quantity which becomes 0.61 mole (Approximately 19 ppm) with, it added EG solution of phosphoric acid of kind of quantity which becomes to continuous, with ambient pressure reacted with the average residence time 2.5 hours、temperature 260 deg C of each tank.

## 【0045】

Next, from second esterification reaction device it removed esterification reaction product to continuous, 2-stage where stirrer、separator、raw material inlet and product removal port are provided it supplied to the continuous in continuous condensation polymerization reactor.

1.6 mole (Approximately 195 ppm) with, EG solution of antimony trioxide of kind of quantity which becomes was supplied to esterification reaction product from condensation catalyst supply pipe which is connected to transport pipe of esterification reaction product, as produced polyester resin per ton Sb atom, with aforementioned continuous condensation polymerization reactor condensation polymerization was done under approximately 270 deg C、vacuum.

IV of PET resin which it acquires was 0.53.

This resin it continued and sent to continuous solid phase polymerization equipment, under nitrogen atmosphere the solid phase polymerization did with approximately 205 deg C.

As for IV of PET resin which it acquires 0.74, as for DEG content as for 2.5 mole %, AA content as for 3.3 ppm、cyclic trimer content as for 0.32 wt%、density they were 1.401 g/cm<sup>3</sup>.

【0046】

前記の方法により密度測定用の成形板を成形し、加熱処理を行い密度を測定した。

140 deg C で 60 秒加熱した時の密度が  $1.335 \text{ g/cm}^3$ 、140 deg C での密度上昇速度が  $0.6 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ であり、180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.335 \text{ g/cm}^3$ 、180 deg C での密度上昇速度が  $1.8 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ であった。

また、5mm 厚みの成形板のヘーズは 4.1%と良好であった。

【0047】

得られた PET 樹脂を窒素気流を用いた乾燥器で乾燥し、名機製作所製 M-100 射出成型機により樹脂温度 290 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製 LB-01 延伸ブロー成型機を用いて 2 軸延伸ブロー成形し、引き続き約 140 deg C に設定した金型内で 5 秒間熱固定し、1500ml の中空成型容器(胴部平均肉厚 0.4mm)を得た。

胴部のヘーズは 1.3%と良好であった。

【0048】

(実施例 2)

実施例 1 と同一の装置を使用し、金属化合物の添加量及び添加位置を変更する以外は実施例 1 と同一条件でエステル化反応および熔融重合を実施した。

第 2 エステル化反応装置の第 1 槽目の入口側の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Mg 原子として 0.16 モル(約 4ppm)となるような量の酢酸マグネシウム 4 水和物の EG 溶液、第 1 槽目の中間位置の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり P 原子として 0.39 モル(約 12ppm)となるような量のリン酸の EG 溶液、第 2 槽目の入口側の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Mg 原子として 0.45 モル(約 11ppm)となるような量の酢酸マグネシウム 4 水和物の EG 溶液および第 2 槽目の中間位置の供給口より生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり P 原子として 1.16 モル(約 36ppm)となるような量のリン酸の EG 溶液を連続的に添加してエステル化反応させた。

【0046】

molded sheet of density measurement it formed with aforementioned method, did heat treatment and measured density.

When 60 second heating with 140 deg C, density being  $1.335 \text{ g/cm}^3$ 、140 deg C, the density raising speed being  $0.6 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , when 20 second heating with 180 deg C, the density being  $1.335 \text{ g/cm}^3$ 、180 deg C, density raising speed was  $1.8 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ .

In addition, haze of molded sheet of 5 mm thickness was 4.1% satisfactory.

【0047】

It dried PET resin which it acquires with dryer which uses the nitrogen stream, preform it formed with resin temperature 290 deg C Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make with the M-100 injection molding machine.

mouth part of this preform biaxial drawing blow molding it did with mouth part crystallization equipment of homemade after thermal crystallization, making use of Krupp Corpoplast Maschinenbau GmbH (DB 31-679-2027) supplied LB-01 drawing blowing molding machine, 5 second heat-set it did inside mold which continuously is set to approximately 140 deg C acquired hollow molded container (shank part average thickness 0.4 mm) of 1500 ml.

haze of shank part was 1.3% satisfactory.

【0048】

(Working Example 2)

Same equipment as Working Example 1 was used, addition quantity of metal compound and other than modifying addition position, esterification reaction and melt polymerization were executed with Working Example 1 and identical condition.

As produced polyester resin per ton Mg atom from supply port of inlet side of first tank eye of second esterification reaction device 0.39 mole (Approximately 12 ppm) with, as produced polyester resin per ton Mg atom from supply port of inlet side of EG solution、second tank eye of phosphoric acid of kind of quantity which becomes 0.16 mole (Approximately 4 ppm) with, as produced polyester resin per ton P atom from supply port of intermediate position of EG solution、first tank eye of magnesium acetate tetrahydrate of kind of quantity which becomes 0.45 1.16 mole (Approximately 36 ppm) with, adding EG solution of phosphoric acid of kind of quantity which becomes to continuous mole (Approximately 11 ppm) with, as produced polyester resin per ton P atom from EG solution of magnesium acetate tetrahydrate of kind of quantity which becomes and supply port of intermediate position of second tank eye



次いで、実施例 1 と同様の方法で生成ポリエステル樹脂 1 トン当たり Sb 原子として 1.5 モル(約 183ppm)となるような量の三酸化アンチモンの EG 溶液をエステル化反応生成物に供給して重縮合反応を実施した。

得られた PET 樹脂の IV は 0.53 であった。

この樹脂をひきつづき連続固相重合装置に送り、窒素雰囲気下で約 205 deg C で固相重合した。

得られた PET 樹脂の IV は 0.75、DEG 含量は 2.7 モル%、AA 含量は 3.5ppm、環状 3 量体含量は 0.31 重量%、密度は  $1.400\text{g/cm}^3$  であった。

【0049】

前記の方法により密度測定用の成形板を成形し、加熱処理を行い密度を測定した。

140 deg C で 60 秒加熱した時の密度が  $1.334\text{g/cm}^3$ 、140 deg C での密度上昇速度が  $0.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ であり、180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.334\text{g/cm}^3$ 、180 deg C での密度上昇速度が  $1.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$ であった。

また、5mm 厚みの成形板のヘーズは 3.8%と良好であった。

得られた PET 樹脂から実施例 1 と同様にして、1500ml の中空成型容器(胴部平均肉厚 0.4mm)を得た。

胴部のヘーズは 1.4%と良好であった。

【0050】

(比較例 1)

実施例 1 で 2 回に分割して添加しているリン酸の全量と実施例 1 と同量の三酸化アンチモンを第 1 エステル化装置に、また実施例 1 で 2 回に分割して添加している酢酸マグネシウムの全量を第 2 エステル化装置の第 1 槽目に添加し、実施例 1 と同一条件で重縮合を行い、IV が 0.54 のプレポリマーを得た。

これを実施例 1 と同一固相重合設備を用いて同一条件で固相重合し、IV が 0.75、DEG 含量が 2.8 モル%、AA 含量が 3.5ppm、環状 3 量体含量が 0.33 重量%、密度が  $1.399\text{g/cm}^3$  の PET 樹

supply port of intermediate position of second tank eye esterification reaction it did.

Next, 1.5 mole (Approximately 183 ppm) with, supplying EG solution of antimony trioxide of kind of quantity which becomes to esterification reaction product with method which is similar to Working Example 1 as produced polyester resin per ton Sb atom, it executed condensation polymerization.

IV of PET resin which it acquires was 0.53.

This resin it continued and sent to continuous solid phase polymerization equipment, under nitrogen atmosphere the solid phase polymerization did with approximately 205 deg C.

As for IV of PET resin which it acquires 0.75, as for DEG content as for 2.7 mole %, AA content as for 3.5 ppm, cyclic trimer content as for 0.31 weight%, density they were  $1.400\text{g/cm}^3$ .

[0049]

molded sheet of density measurement it formed with aforementioned method, did heat treatment and measured density.

When 60 second heating with 140 deg C, density being  $1.334\text{g/cm}^3$ , 140 deg C, the density raising speed being  $0.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , when 20 second heating with 180 deg C, the density being  $1.334\text{g/cm}^3$ , 180 deg C, density raising speed was  $1.5 \times 10^{-3}(\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ .

In addition, haze of molded sheet of 5 mm thickness was 3.8% satisfactory.

hollow molded container (shank part average thickness 0.4 mm) of 1500 ml was acquired from PET resin which it acquires to similar to Working Example 1.

haze of shank part was 1.4% satisfactory.

[0050]

(Comparative Example 1)

Dividing into twice with Working Example 1, in first esterification equipment, in addition dividing antimony trioxide of total amount and Working Example 1 and same amount of the phosphoric acid which it has added into twice with Working Example 1, it added the total amount of magnesium acetate which it has added to first tank eye of second esterification equipment, did condensation polymerization with Working Example 1 and identical condition, IV acquired 0.54 prepolymer.

This solid phase polymerization it did with identical condition making use of same solid phase polymerization equipment as Working Example 1, IV 0.75, DEG content 2.8 mole %, AA content 3.5 ppm, cyclic trimer content 0.33 wt%,

脂を得た。

【0051】

実施例 1 と同様に成形板の加熱処理を行い、密度を測定したところ、140 deg C で 60 秒加熱した時の密度が  $1.340 \text{ g/cm}^3$ 、140 deg C での密度上昇速度が  $1.1 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  であり、180 deg C で 20 秒間加熱した時の密度が  $1.342 \text{ g/cm}^3$ 、180 deg C での密度上昇速度が  $4.5 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{秒}))$  であった。

また、5mm 厚みの成形板のヘーズは 25.1% と高かった。

実施例 1 と同様にして、平均肉厚 0.4mm、1500ml の中空容器を得た。

この容器の胴部ヘーズは 5.3% と高く、透明性は不良であった。

【0052】

【発明の効果】

本発明のポリエステル樹脂は、安価で、透明性および耐熱寸法安定性の優れた成形品として有利に使用出来る。

density acquired PET resin of  $1.399 \text{ g/cm}^3$ .

【0051】

heat treatment of molded sheet was done in same way as Working Example 1, when the density was measured, when 60 second heating with 140 deg C, density being  $1.340 \text{ g/cm}^3$ 、140 deg C, density raising speed being  $1.1 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ , when 20 second heating with 180 deg C, density being  $1.342 \text{ g/cm}^3$ 、180 deg C, density raising speed was  $4.5 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{second}))$ .

In addition, haze of molded sheet of 5 mm thickness 25.1% was high.

To similar to Working Example 1, hollow container of average thickness 0.4 mm、1500 ml was acquired.

shank part haze of this container 5.3% was high, transparency was deficiency.

【0052】

[Effects of the Invention]

With inexpensive, you can use polyester resin of this invention, profitably as the formation item where transparency and dimensional stability on heating are superior.